بررسی اثر شدت فعال‌سازی مخلوط پودری TiO_2-Al در سنتز مایکروویوی کامپوزیت $TiAl/Al_2O_3$*

پریسا رادمهر[۱] علیرضا ذاکری[۲] سمیه اعلم الهدی[۳]

چکیده

در این تحقیق کامپوزیت $TiAl/Al_2O_3$ از طریق فعال‌سازی مکانیکی مخلوط پودری TiO_2-Al و گرمایش مایکروویوی بدست آمد. مخلوط پودری اولیه پس از آسیاکاری به صورت قرص‌های استوانه‌ای شکل فشرده شد و سپس تحت گرمادهی مایکروویو قرار گرفت. از آنالیزهای پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی جهت بررسی ساختاری نمونه‌ها پس از سنتز استفاده شد. اثر شدت فعال‌سازی بر زمان اشتعال نمونه‌ها و ترکیب فازی کامپوزیت سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. همچنین درصد حجمی فازهای تشکیل شده با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس و نرم‌افزار محاسبه شد. نتایج تشکیل محصول کامپوزیتی و حضور فاز TiAl و ذرات آلومینا را تأیید کرد. فاز غالب تشکیل شده در نمونه‌ها آلومینا با مقدار حدود ۷۵-۶۵ درصد حجمی و مقدار ترکیب بین‌فلزی تیتانیم آلومیناید بین ۳۰-۱۸ درصد حجمی متغیر بود. همچنین معلوم شد که افزایش شدت فعال‌سازی زمان اشتعال را ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌دهد. در شرایط بهینه با زمان اشتعال ۲۷ ثانیه، محصول کامپوزیتی از ساختار یکنواخت‌تر و با تخلخل کمتری برخوردار بوده و شامل ۲۳/۲٪ :TiAl و ۶۹/۶٪ :Al_2O_3 می‌باشد.

واژه‌های کلیدی کامپوزیت تیتانیم آلومیناید/آلومینا، سنتز احتراقی، فعال‌سازی مکانیکی، گرمایش مایکروویوی

Effect of Milling Intensity of TiO_2-Al Powder Mixture on Microwave Synthesis of $TiAl/Al_2O_3$ Composite

P. Radmehr A.R. Zakeri S. Alamolhoda

Abstract

In this research, $TiAl/Al_2O_3$ composite was synthesized from mechanically activated TiO_2-Al powder mixtures using microwave heating. The powder mixtures were heated in a microwave oven after milling and pressing into cylindrical tablets. The effect of mechanical activation intensity was evaluated on the ignition time and the resultant reaction products. XRD and SEM analysis were used for evaluation of the synthesized samples. Moreover, the volume percent of the formed phases was calculated from XRD patterns using Maud software. The results confirmed that the composites mainly consist of TiAl and dispersed Al_2O_3 particles. The dominant phase is Al_2O_3 with 65-75 vol.% and the amount of TiAl phase varies from 18 to 30 vol.%. The results revealed that with increasing the intensity of activation, the ignition time first decreased and then increased. At optimum condition with an ignition time of 27 s, the composite structure is more uniform and less porous and it consists of 23.2% TiAl and 69.6% Al_2O_3.

Key words Titanium Aluminide/Alumina Composite, Combustion Synthesis, Mechanical Activation, Microwave Heating.

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۲/۱۵ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹۳/۸/۱۹ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۲) نویسنده مسئول: دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

Email: zakeria@iust.ac.ir

(۳) استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

DOI: 10.22067/ma.v28i2.34884

مقدمه

ترکیبات بین‌فلزی تیتانیم آلومینایـد خصوصـاً TiAl بـه دلیل نسـبت اسـتحکام بـه وزن بـالا، دمـای ذوب بـالا، چگالی پایین، مقاومت به خزش بالا، مقاومـت عـالی در برابر خوردگی و اکسیداسیون در کاربردهای دما بـالا در صنایع هوافضـا و موتورهـای تـوربین و خودروسـازی مورد توجه قرار گرفته‌اند. با این حال ماننـد بسـیاری از ترکیبات بین‌فلزی، استفاده از TiAl در صنعت به علـت چقرمگی شکست و انعطاف‌پذیری کم در دماهای پایین محدود شده است [۱،۲]. خـواص مکـانیکی TiAl مثـل مقاومت به خزش و پایداری در دمای بالا، می‌توانـد بـه طور چشم‌گیری توسط تقویت با ذرات سرامیکی آلومینا و کامپوزیت‌سازی بهبود یابد [۳-۵].

بـه طـور کلـی دو روش اصـلی بـرای تهیـه کامپوزیت‌های با زمینه بین‌فلزی وجود دارد. یکـی وارد کردن فاز استحکام دهنده به صورت رشته‌ای، ذره‌ای یـا ویسکر به زمینه و دیگری ایجاد فاز اسـتحکام‌بخـش بـا واکنش درجا [٦]. روش‌های سنتز درجـا دارای مزایـایی هستند که از جمله آن‌ها می‌توان به توانایی ایجـاد ذرات تقویت‌کننده کـوچکتر کـه باعـث افـزایش اسـتحکام و مقاومت کامپوزیت در برابر خستگی و خزش می‌شـود، اشاره کرد. تمیز بودن فصل مشترک زمینه و تقویت‌کننده (عدم وجود محصولات اکسیداسـیون)، توزیـع مناسـب ذرات تقویت کننده و ساخت ارزان‌تر این کامپوزیت‌هـا از دیگر مزایای سنتز درجاست. یکی از روش‌های درجا برای تولید کامپوزیت به‌کارگیری واکنش شیمیایی بـرای تشکیل تقویت‌کننده است [۷]. در این راستا، برای تولید کامپوزیت $TiAl/Al_2O_3$ از قابلیت احیـای TiO_2 بوسـیله آلومینیوم می‌توان اسـتفاده کـرد. بـه عـلاوه، انجـام کـار مکـانیکی بـر روی مخلـوط پـودری منجـر بـه تولیـد کامپوزیتی با ریزساختار یکنواخـت‌تـر و ذرات تقویـت کننده کوچک‌تر می‌شود. گزارش شده است که در نبـود فعال‌سـازی مکـانیکی، انجـام واکـنش نیازمنـد دماهـای بالاتر از ۱۱۰۰ درجه سـانتیگراد اسـت، حـال آن‌کـه بـا انجام فعال‌سازی مخلـوط پـودری بـا آسـیاکاری دمـای انجام واکنش به ۵۵۰ درجه سانتیگراد کاهش پیدا می‌کند [۸-۱۲]. همچنین انرژی فعال‌سازی لازم بـرای تشـکیل TiAl از مخلوط پودری (فعال نشده) آلومینیـوم و TiO_2 برابر ۲۰۸kJ/mol گزارش شده است [۱۳]، در حالی‌کـه با فعال‌سازی مخلوط پـودری، انـرژی فعـال‌سـازی بـه ۳۳kJ/mol کاهش می‌یابد [۸].

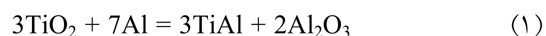
پژوهش‌های انجام شده حاکی از آن است که پس از انجام آسیاکاری، تهیـه کامپوزیـت از مخلـوط Al-TiO_2 فعال‌سـازی شـده نیازمنـد انجـام عملیـات حرارتـی در دماهای ۵۵۰ درجه سانتیگراد به بالا تحت اتمسفر خلاء یا خنثی است [۹] که عملیاتی زمان‌بر و پرهزینه به‌شمار می‌رود. یکی از ویژگی‌هـای مهـم واکـنش‌هـای تحـت گرمایش مایکروویوی ماهیت سریع و آنی آنهاسـت. در این روش گرمادهی، فرآورده‌ها در زمان بسیار کوتاه‌تری نسبت به واکنش‌های مرسوم دما بالا بدست می‌آینـد. در تحقیقات انجـام شـده در زمینـه سـنتز مـایکروویو، بـر اسـتفاده از کاربیـد سیلیسـیم یـا گرافیـت، بـه عنـوان جاذب‌های قوی امـواج مـایکروویو در مجـاورت مـاده تأکید شده است [١٤،١٥]. با این روش فلزات در مـدت زمان چند ثانیـه مـی‌تواننـد بـه دماهـای بـالا در حـدود ۵۰۰-۱۱۰۰ درجـه سـانتیگراد برسـند و واکـنش انجـام پذیرد [١٦]. بنابراین می‌توان گفـت کـه از مزیـت‌هـای سنتز مایکروویوی صرفه‌جویی در انرژی و زمـان حـین سنتز مواد است [۱۷]. در سنتز با مایکروویو بـا افـزایش دما و رسیدن به دمای اشتعال، واکنش گرمازا رخ داده و جذب انرژی در ماده افزایش می یابد که به نوبـه خـود مجدداً دما را افزایش می‌دهد تا دمـای نمونـه بـه دمـای آدیاباتیک برسد [۱۸].

در تحقیقات مختلف جهت دست‌یابی به کامپوزیـت $TiAl/Al_2O_3$ از سـنتز احتراقـی بـا روش‌هـای متفـاوت فعال‌سازی استفاده شده [۱۹-۲۲] و تنها در یک تحقیـق [۲۳] اسـتفاده از انـرژی مـایکروویو جهـت سـنتز ایـن کامپوزیت شبیه‌سازی شده اسـت. در پـژوهش حاضـر،

تهیه کامپوزیت $TiAl/Al_2O_3$ از مخلوط پودری آلومینیوم و TiO_2 با استفاده از فعال‌سازی مکانیکی و گرمایش مایکروویوی مورد آزمایش قرار گرفته و تأثیر شدت فعال‌سازی بر زمان اشتعال و ترکیب فازی محصول بررسی شده است.

روش تحقیق

در این تحقیق از پودر TiO_2 (با اندازه ذرات کمتر از ۰/۲ میکرومتر و خلوص ۹۹/۸٪) و پودر آلومینیوم (با اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ میکرومتر و خلوص ۹۹٪) استفاده شد. در هر آزمایش مقادیر از پیش تعیین شده پودرهای مذکور بر اساس استوکیومتری واکنش (۱) به همراه ۱۰ درصد وزنی آلومینیم مورد استفاده قرار گرفت.



$$3TiO_2 + 7Al = 3TiAl + 2Al_2O_3 \quad (۱)$$

مخلوط پودری اولیه در آسیای سیاره‌ای با محفظه و گلوله‌های فولادی (قطر ۱۵ میلی‌متر) در مدت زمان‌های مختلف، با سرعت‌های مختلف چرخش محفظه و نسبت وزنی گلوله به پودر مختلف تحت فعال‌سازی قرار گرفتند. ۱ درصد وزنی اسید استئاریک در مخلوط پودری جهت جلوگیری از چسبندگی پودر به محفظه به کار رفت. ۱ گرم از مخلوط پودری فعال‌شده توسط دستگاه پرس هیدرولیک WEBER-PRESSEN ساخت آلمان تحت نیروی ۳۰ کیلونیوتن به صورت قرص‌های استوانه‌ای با قطر حدود ۱۲/٤ میلی‌متر و ارتفاع حدود ۳/٤ میلی‌متر تبدیل شد. نمونه‌های فشرده درون بلوک آلومینایی توسط پودر گرافیت دفن شدند و در داخل اجاق مایکروویو خانگی SAMSUNG مدل GE2370G با توان حداکثر ۸۵۰ وات به مدت ۵ دقیقه تحت گرمادهی قرار گرفتند و مشاهدات حین سنتز از جمله زمان اشتعال (پیدایش ناگهانی نور زرد) ثبت شد.

براساس مطالعات هیگن [٢٤] انرژی آسیاکاری با رابطه‌ی (۲) بیان می‌شود:

$$W=1/2(m_b/m_p)\omega.t.v^2 \quad (۲)$$

در این رابطه، m_b جرم گلوله‌ها، m_p جرم مواد شارژ شده، ω سرعت چرخش محفظه، t زمان آسیاکاری و v نرخ تنش می‌باشد که برای آسیای سیاره‌ای مقدار آن برابر۱/۹۵ متر بر ثانیه است. رابطهٔ (۲) معلوم می‌دارد که انرژی آسیاکاری با حاصل‌ضرب سه پارامتر نسبت وزنی گلوله به پودر، سرعت و زمان آسیاکاری متناسب است. در تحقیق حاضر برای اجتناب از بررسی اثر تک تک این پارامترها، اثر تجمعی آن‌ها در قالب کمیت بدون بعدی تحت عنوان «شدت فعال‌سازی مکانیکی» مطابق با رابطهٔ (۳) درنظر گرفته شد.

$$I = \frac{m_b(g)}{m_p(g)} \times t(min) \times \omega(min^{-1}) \quad (۳)$$

در این رابطه، I شدت فعال‌سازی مکانیکی، m_b/m_p نسبت وزنی گلوله به پودر، t زمان فعال‌سازی مکانیکی بر حسب دقیقه و ω سرعت چرخش محفظه آسیا بر حسب دور بر دقیقه است. با توجه به این رابطه می‌توان اثر مستقیم سه پارامتر نسبت گلوله به پودر، سرعت و زمان آسیاکاری را روی شدت فعال‌سازی و انرژی وارده به پودر بررسی کرد. جدول (۱) نحوه‌ی طراحی آزمایش‌ها جهت بررسی اثر شدت فعال‌سازی را نشان می‌دهد.

آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده توسط دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Philips PW-1730 مجهز به تولید کننده پرتوی Cu-Kα و آنالیز میکروسکوپی آن توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA\\TESCAN انجام شد و ترکیب فازی محصولات مورد بررسی قرار گرفت. همچنین با استفاده از نرم‌افزار Maud مقادیر کمی فازهای تشکیل شده محاسبه شد. این نرم‌افزار بر اساس روش ریتولد و برازش پیک‌های استاندارد هر فاز در الگوی پراش به‌دست آمده، درصد فازها را محاسبه کرده و میزان خطای آن را گزارش می‌کند.

جدول ۱ شرایط آسیاکاری و مقادیر شدت آسیاکاری در آزمایش‌های مختلف

نمونه	$m_b/m_p \times \omega(min^{-1}) \times t(min)$	$(I) \times 10^{-4}$	(I/I_0*)
A1	۱۵×۲۰۰×۲٤۰	۷۲	۱
A2	۲۰×۲۵۰×۲٤۰	۱۲۰	۱/٦٦
A3	۲۰×۲۰۰×۳٦۰	۱٤٤	۲
A4	۱۵×۳۰۰×۳٦۰	۱٦۲	۲/۲۵
A5	۱۵×۲۵۰×٤۸۰	۱۸۰	۲/۵
A6	۲۵×۳۰۰×۲٤۰	۱۸۰	۲/۵
A7	۲۵×۲۵۰×۳٦۰	۲۲۵	۳/۱۲۵
A8	۲۵×۲۰۰×٤۸۰	۲٤۰	۳/۳۳
A9	۲۰×۳۰۰×٤۸۰	۲۸۸	٤

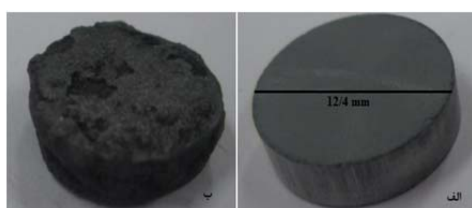
I_0^* معرف کمترین شدت آسیاکاری مربوط به نمونه A1 است.

نتایج و بحث

جهت بررسی تغییرات فازی و احتمال انجام واکنش حین آسیاکاری، از نمونه‌ی پودری Al-TiO_2 با بیشترین شدت فعال‌سازی در این تحقیق (A9) آنالیز پراش اشعه ایکس گرفته شد. پیک‌های بدست آمده از الگوی پراش این نمونه نشان داد که فازها مربوط به همان ترکیبات اولیه یعنی TiO_2 و آلومینیوم هستند. نتیجه این‌که آسیاکاری با شدت بالا موجب انجام واکنش قابل ملاحظه‌ای میان اجزای پودری نمی‌شود و انرژی اعمال شده به ذرات پودری، با ایجاد نقایص ساختاری سد انرژی را برای انجام واکنش بعدی کاهش می‌دهد.

از سوی دیگر، بررسی صورت گرفته روی سنتز مایکروویوی نمونه بدون فعال‌سازی مکانیکی نشان داد که مدت زمان حدود ۱٤۰ ثانیه جهت شعله‌ور شدن نمونه داخل اجاق مایکروویو نیاز است. اما ترکیب نمونه‌ی سنتز شده تشکیل کامپوزیت مورد نظر را تایید نکرد و معلوم شد که مقدار زیادی از آلومینیوم اکسید شده و TiO_2 به‌صورت ناقص احیاء می‌شود زیرا تشکیل ترکیب بین فلزی تیتانیم آلومیناید با سد انرژی بالایی روبروست که بدون فعال‌سازی مکانیکی انرژی لازم جهت مقابله با آن فراهم نخواهد شد. نتایج دو بررسی اخیر نشان داد که هیچ‌یک از دو فرآیند آسیاکاری پر انرژی و گرمایش مایکروویوی به تنهایی قادر به پیش‌برد واکنش مورد نظر (تشکیل کامپوزیت $TiAl/Al_2O_3$) در حد تشخیص آنالیز پراش اشعه ایکس نیستند.

در ادامه اثر پارامتر شدت فعال‌سازی مکانیکی در فرآیند دو مرحله‌ای مورد بررسی قرار گرفت. مشاهدات حین گرمایش مایکروویوی (انتشار ناگهانی نور زرد) مؤید انجام سنتز احتراقی بود. اندازه‌گیری وزنی و ابعادی نمونه‌ها پس از سنتز نشان داد که به دلیل چسبیدن ماده جاذب بر سطح نمونه، وزن نمونه‌ها حدود ۳٪ افزایش و قطر و ارتفاع نمونه‌ها به دلیل تغییرات حجمی طی واکنش به ترتیب حدود ۸٪ و ۱٤٪ کاهش یافت. شکل (۱) تصویر یکی از نمونه‌ها را قبل و بعد از سنتز نشان می‌دهد.

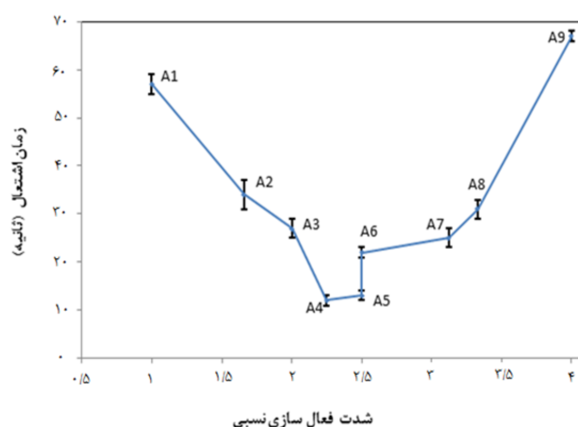


شکل ۱ تصویر نمونه فشرده الف) قبل از سنتز؛ ب) پس از سنتز با استفاده از پودر گرافیت به عنوان ماده جاذب

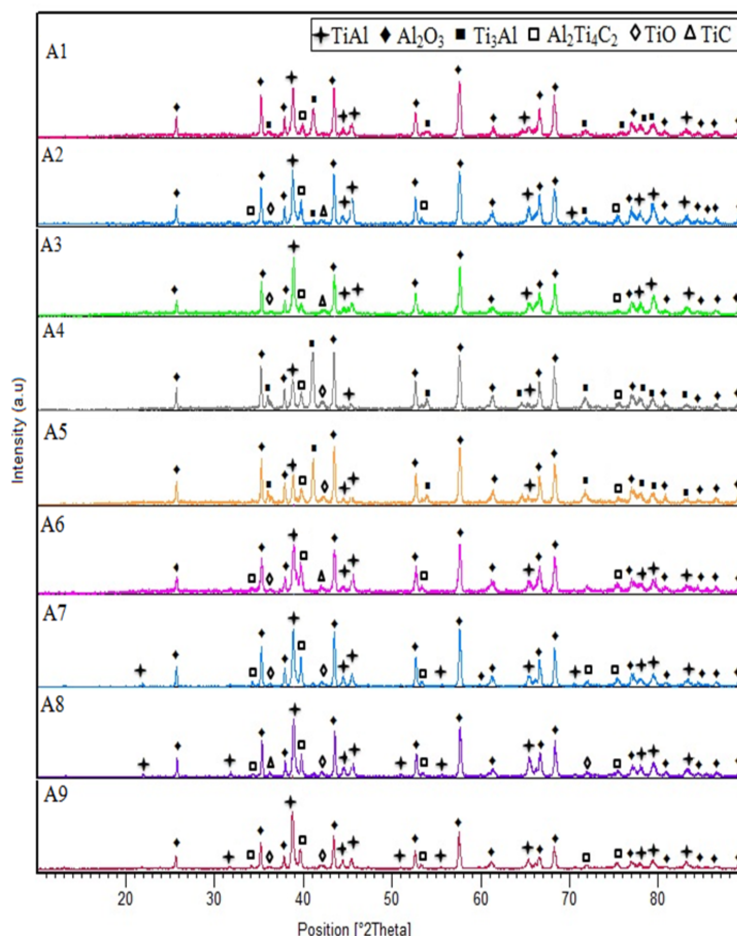
در شکل (۲) تغییرات زمان اشتعال نمونه‌ها با شدت نسبی فعال‌سازی نشان داده شده است. با توجه به شکل مشخص می‌شود که با افزایش شدت فعال‌سازی تا مقدار ۲/۲۵، زمان اشتعال به اندازه ۷۸٪ کاهش می‌یابد. می‌توان گفت که با فعال‌سازی پودر سد انرژی انجام واکنش کاهش می‌یابد و این به نوبه خود واکنش را سرعت می‌بخشد. با انجام آسیاکاری مساحت فصل مشترک‌های تمیز و عاری از آلودگی بین آلومینیوم و TiO_2 افزایش پیدا می‌کند. با افزایش فصل مشترک، جوانه‌زنی فاز محصول ساده‌تر می‌شود، چون هم انرژی بالای فصل مشترک می‌تواند سد جوانه‌زنی فاز محصول را بشکند و هم کاهش فواصل نفوذی بین مواد واکنش‌دهنده باعث بهبود سینتیک نفوذ می‌شود.

با افزایش شدت فعال‌سازی از مقدار ۲/۲۵ تا ٤، افزایش زمان اشتعال مشاهده می‌شود. هرچند که انتظار می‌رود با افزایش شدت فعال‌سازی، مجموع عوامل ذکر شده در بالا از جمله کاهش فواصل بین ذرات اکسیدی و افزایش مساحت فصل مشترک بین ذرات آلومینیوم و TiO_2، همچنان نقش موثری را ایفا کنند، ولی باید این نکته را هم در نظر داشت که با افزایش شدت فعال-سازی احتمال انجام واکنش مکانوشیمیایی به‌صورت جزیی به‌دلیل کاهش فواصل نفوذی و افزایش مساحت فصل مشترک منتفی نیست. اعلم‌الهدی و همکاران [۹] در تحقیق خود بر روی سنتز کامپوزیت $TiAl/Al_2O_3$ از طریق تف‌جوشی مخلوط فعال‌سازی شده TiO_2 و آلومینیوم نشان داده‌اند که نخستین گام‌های انجام واکنش تشکیل محصول بین‌فلزی به‌جای مرحله‌ی تف‌جوشی می‌تواند حین آسیاکاری طولانی (شدت فعال‌سازی بالا) رخ دهد. در این صورت، مواد اولیه برای انجام واکنش در مرحلهٔ گرمادهی نیاز به نفوذ از میان فاز محصول را خواهند داشت که مستلزم حرارت‌دهی طولانی‌تری است.

با توجه به شکل (۳) با افزایش شدت نسبی فعال-سازی از ۱ تا ۲ در نمونه‌های A1 تا A3 تغییر محسوسی در پیک‌های مربوط به TiAl و شدت آن‌ها مشاهده نمی‌شود، اما در نمونه‌های A4 و A5 کاهش شدیدی در پیک‌های مربوط به TiAl و افزایش شدت پیک‌های مربوط به Ti_3Al دیده می‌شود. در نمونه‌ی A6 دوباره پیک‌های مربوط به TiAl شدت یافته و با ادامه روند افزایش شدت نسبی فعال‌سازی از مقدار ۲/۵ تا ٤ تغییر محسوسی در شدت این پیک‌ها مشاهده نمی‌شود. با مقایسه‌ی این الگوهای پراش مشخص می‌شود که با افزایش شدت فعال‌سازی پیک‌های مربوط به فاز $Al_2Ti_4C_2$ که به علت حضور اسید استئاریک در مخلوط پودری اولیه تشکیل شده است، افزایش می‌یابند زیرا در شدت‌های بالاتر با وارد کردن انرژی بیشتر اسید استئاریک بیشتر تجزیه می‌شود و ناخالصی بیشتری ایجاد می‌کند.



شکل ۲ اثر شدت نسبی فعال‌سازی بر زمان اشتعال در سنتز احتراقی نمونه‌های مورد آزمایش



شکل ۳ تغییرات فازی در کامپوزیت‌های سنتز شده با افزایش شدت نسبی فعال‌سازی A1 (I/I_0: ۱)، A2 (I/I_0: ۱/٦٦)، A3 (I/I_0: ۲)، A4 (I/I_0: ۲/۲۵)، A5 (I/I_0: ۲/۵)، A6 (I/I_0: ۲/۵)، A7 (I/I_0: ۳/۱۲۵)، A8 (I/I_0: ۳/۳۳)، A9 (I/I_0: ٤)

درصد حجمی فازهای تشکیل شده توسط نرم‌افزار Maud محاسبه شد که مقادیر آن‌ها در جدول (۲) آورده شده است. با توجه به نتایج جدول (۲) مقدار فاز آلومینا در نمونه‌ها با افزایش شدت فعال‌سازی تغییر چندانی نداشته، بین حدوداً ٦٥٪ تا ۷۵٪ متغیر است. اما مقدار فاز TiAl با افزایش شدت نسبی فعال‌سازی تا ۲ افزایش می‌یابد. در نمونه‌ی A4 و A5 این مقدار بسیار کم و در حدود ۳٪ می‌شود و دوباره با ادامه روند افزایش شدت فعال‌سازی افزایش می‌یابد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که در شدت‌های بالای فعال‌سازی پراکندگی در مقادیر محاسباتی بیشتر است. بررسی‌های کمی نشان می‌دهد در نمونه‌های A4 و A5 درصد کمی TiAl و مقدار بیشتری Ti_3Al تشکیل شده است.

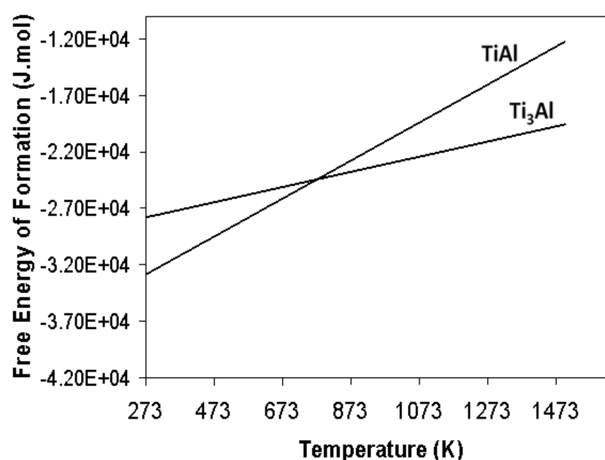
درصد حجمی ذرات آلومینا حاصل از سنتز نمونه‌ها در این تحقیق حدود ۷۵–٦٥٪ است که این میزان از ذرات تقویت کننده در یک ساختار کامپوزیتی از نظر کاربردی مقدار بالایی محسوب می‌شود. اما با اصلاح ترکیب کامپوزیت به‌دست آمده به روش‌های مختلف می‌توان درصد آلومینا را تقلیل داد.

با مقایسه نتایج جدول (۲) با زمان اشتعال نمونه‌ها در شکل (۲) مشخص می‌شود که کمترین زمان اشتعال مربوط به این دو نمونه است. می‌توان گفت که با کوتاه

شدن زمان اشتعال، مقدار فاز TiAl در زمینه کاهش می‌یابد و در عوض مقدار فاز Ti_3Al افزایش می‌یابد. با بررسی شرایط فعال‌سازی نمونه‌ها و نتایج به‌دست آمده از آنالیز فازی آن‌ها می‌توان گفت در نمونه‌ی A1 با شدت فعال‌سازی پایین شرایط جهت تولید TiAl فراهم نشده و به اندازه‌ی آن فاز Ti_3Al تشکیل شده است. اما در نمونه‌ی A2 با افزایش نسبت گلوله به پودر و سرعت چرخش محفظه آسیا در مقایسه با نمونه‌ی A1، اثری از Ti_3Al ملاحظه نمی‌شود. در واقع به‌دلیل وجود PCA در این نسبت گلوله به پودر و ایجاد فصل مشترک مناسب بین ذرات آلومینیوم و TiO_2 ، آلومینیوم کافی برای تشکیل TiAl فراهم می‌شود.

جدول ۲ مقدار فازهای تشکیل شده در کامپوزیت‌ها با شدت فعال‌سازی مختلف

نمونه	درصد حجمی فازها			
	TiAl	Al_2O_3	Ti_3Al	فازهای فرعی ($Al_2Ti_4C_2$+TiO +TiC)
A1	١٥/٢±٣/١	٦٥/٤±١١/٦	١٥/٤±٣/١	٣/٩
A2	٢١/٤±١/٢	٧٠/٥±٤/٤	٠/٤±٠/١	٧/٦
A3	٢٣/٢±١/٤	٦٩/٦±٤/٤	٠	٧/٢
A4	٣/٦±٠/٥	٦٥/٤±٨/٠	٢٢/٤±٢/٥	٨/٦
A5	٣/٣±٠/٣	٦٥/٥±١/٤	١٩/٢±٥/٣	١٢/٠
A6	١٧/٧±٠/٨	٦٦/٤±٢/٩	٠	١٥/٩
A7	١٨/٧±٤/٣	٧٣/١±١٧/٥	٠	٨/٢
A8	٢٣/٢±٥/٢	٧٠/٨±١٦/٧	٠	٥/٩
A9	٢٣/٦±٣/٤	٧٥/٥±١١/٢	٠/٤±٠/١	٣/٤



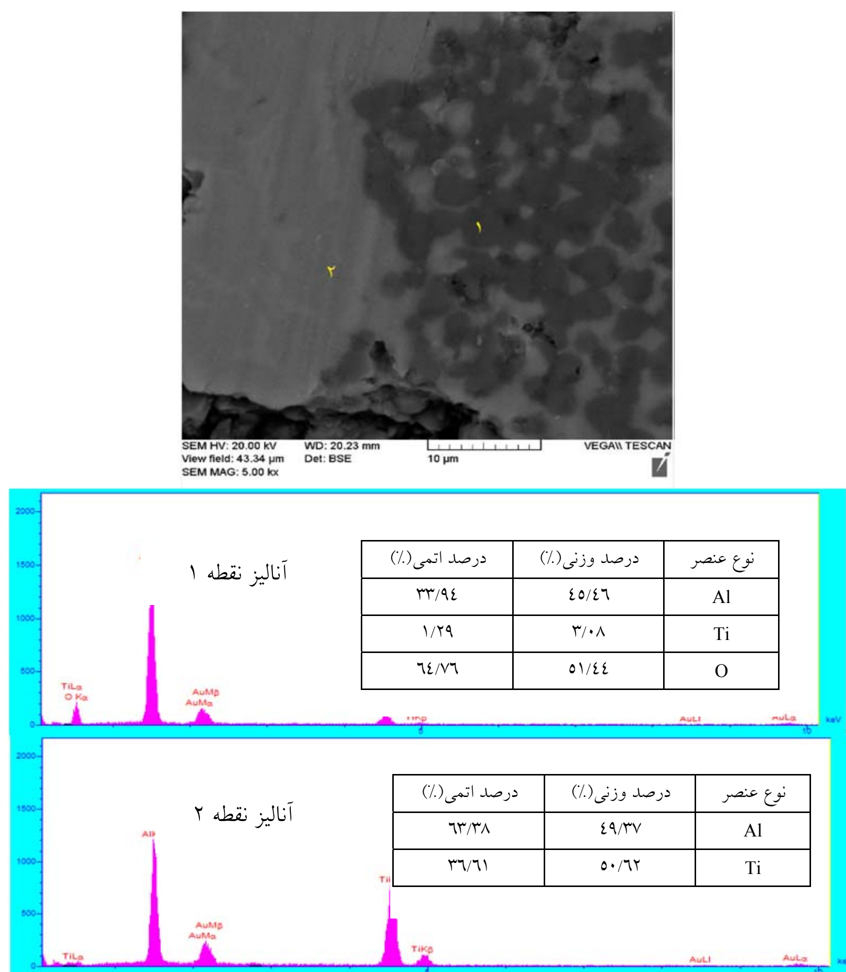
شکل ٤ منحنی‌های انرژی آزاد تشکیل ترکیب‌های TiAl و Ti_3Al بصورت تابعی از دما [۲۷]

در شدت‌های نسبی ٤-٢/٥ فاز Ti_3Al تشکیل نشده است و در این نمونه‌ها زمان اشتعال در حال افزایش است. می‌توان گفت که ترکیب بین‌فلزی زمینه که شامل TiAl و Ti_3Al می‌شود در مجموع مقدار ثابتی دارد و با کاهش یکی دیگری افزایش می‌یابد. نکته‌ی دیگری که به دست می‌آید ترکیب فازی متفاوت نمونه-های A5 و A6 با شدت فعال‌سازی برابر اما با شرایط فعال‌سازی متفاوت است. همان‌طور که در جدول (٢) مشاهده می‌شود، مقدار فاز آلومینا در این نمونه‌ها تقریباً برابر است اما مقدار فاز زمینه متفاوت می‌باشد و در نمونه‌ی A6 ناخالصی‌های بیشتری تشکیل شده است. به نظر می‌رسد برای نمونه‌ی A6 با نسبت گلوله به پودر ٢٥ و سرعت گردش محفظه ٣٠٠ دور بر دقیقه، انرژی وارده به ذرات پودر بیشتر و چگالی نقایص ایجاد شده در واحد زمان بیشتر بوده باشد. باید توجه داشت که وقتی در واحد زمان انرژی زیادی به ذرات پودر وارد می‌شود، افزایش دمای موضعی ایجاد شده در ذرات پودر بیشتر است. این افزایش دمای موضعی امکان بازیابی بیشتر نقایص و حتی تبلور مجدد دینامیکی را با توجه به پایین بودن نقطهٔ ذوب آلومینیم می‌تواند فراهم کند. یعنی در نمونه A6 برآیند فعال‌سازی کمتر است. بنابراین علی‌رغم اینکه شدت فعال‌سازی اعمال شده به ذرات پودر در نمونه‌های A5 و A6 یکسان است، زمان افروزش در نمونه‌ی A5 کمتر است. بنابراین فاز Ti_3Al به جای فاز TiAl تشکیل می‌شود.

مطالعه‌ی منابع مرتبط نشان می‌دهد که عواملی که باعث کاهش زمان احتراق می‌شوند، دمای احتراق را افزایش می‌دهند [٢٦]. همچنین با مقایسهٔ انرژی‌های آزاد تشکیل دو فاز TiAl و Ti_3Al که در شکل (٤) نشان داده شده است، مشخص می‌شود که انرژی آزاد تشکیل Ti_3Al در دماهای بالای ٥٢٧ درجه سانتیگراد کمتر از انرژی آزاد تشکیل TiAl است. بنابراین هنگامی که زمان افروزش پایین باشد و امکان نفوذ آلومینیم کافی فراهم نباشد، می‌توان انتظار تشکیل Ti_3Al در نمونه‌هایی که مقدار TiAl کمتری تشکیل می‌شود را داشت.

در شکل (٥) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کامپوزیت سنتز شده به همراه آنالیز EDS آن نشان داده شده است. با توجه به شکل (٥) و آنالیزهای نقطه‌ای مشاهده می‌شود که زمینه ترکیب بین‌فلزی TiAl با رنگ خاکستری روشن و ذرات آلومینا با درصد بالایی با رنگ خاکستری تیره در زمینه پخش شده‌اند. بررسی تصاویر میکروسکوپی کامپوزیت‌ها نشان داد که برخی از نواحی یک‌دست بوده و عاری از ذرات آلومینا است. با توجه به اینکه پودر آلومینیم آسیاکاری شده دارای چگالی بالایی از نقایص است، بنابراین این احتمال وجود دارد که با توجه به ریز بودن اندازه‌ی ذرات و بالا بودن چگالی نقایص آلومینیم موجود در مخلوط پودری حین حرارت‌دهی مایکروویو، به صورت موضعی ذوب شود. در نواحی که ذوب موضعی آلومینیم رخ می‌دهد، واکنش به جای حالت جامد- جامد به صورت جامد- مذاب رخ می‌دهد. در حالت واکنش جامد- جامد، فواصل نفوذی قابل طی شدن به وسیله‌ی اتم‌ها کوتاه است و به همین دلیل ساختار ریز و یکنواختی حاصل می‌شود، حال آن‌که با ذوب موضعی فواصل نفوذی طی شده به‌وسیله اتم‌ها افزایش پیدا می‌کند و ساختار درشت‌تری حاصل می‌شود.

مقایسه تصاویر میکروسکوپی ریز ساختار کامپوزیت‌های حاصل نشان داد که نمونهٔ A3 دارای ساختار یکنواخت‌تر و فشرده‌تری نسبت به سایر نمونه-هاست که ساختاری مطلوب‌تر است. در شکل (٦) ریزساختار نمونه‌ی A3 نشان داده شده است. ریز ساختار مناسب، زمان اشتعال پایین و درصد فازهای به‌دست آمده از این نمونه شرایط بهینه‌ای را جهت سنتز کامپوزیت موردنظر فراهم می‌کند.



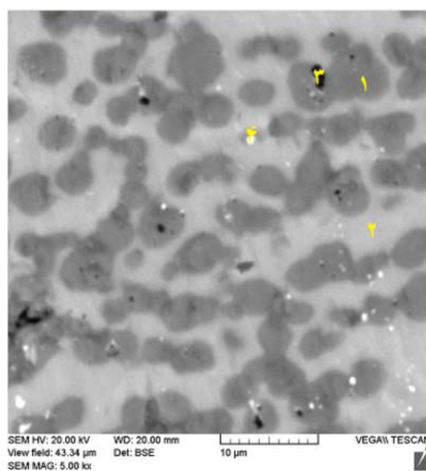
آنالیز نقطه ۱

نوع عنصر	درصد وزنی(٪)	درصد اتمی(٪)
Al	٤٥/٤٦	٣٣/٩٤
Ti	٣/٠٨	١/٢٩
O	٥١/٤٤	٦٤/٧٦

آنالیز نقطه ۲

نوع عنصر	درصد وزنی(٪)	درصد اتمی(٪)
Al	٤٩/٣٧	٦٣/٣٨
Ti	٥٠/٦٢	٣٦/٦١

شکل ۵ آنالیز EDS نمونه‌ی A2



شکل ٦ تصویر SEM نمونه‌ی A3 (نقطه۱: آلومینا، نقطه۲: ترکیب بین‌فلزی تیتانیم آلومیناید، نقطه۳: تخلخل، نقطه٤: ذرات طلا در اثر پوشش‌دهی نمونه)

نتیجه‌گیری

در این تحقیق از طریق فعال‌سازی مخلوط پودری TiO_2 و آلومینیوم در آسیای سیاره‌ای و سپس سنتز احتراقی مخلوط فشرده پودری در اجاق مایکروویو، کامپوزیت $TiAl/Al_2O_3$ با زمینه تیتانیم آلومیناید بین‌فلزی و ذرات اکسید آلومینیم سرامیکی به‌دست آمد. نتایج تحقیق نشان داد که تجمیع سه پارامتر نسبت وزنی گلوله به پودر، سرعت گردش محفظه آسیا و زمان آسیاکاری در پارامتر واحدی تحت عنوان شدت فعال‌سازی، تأثیر آسیاکاری را بر روی واکنش‌پذیری مخلوط فعال‌شده به خوبی نمودار ساخته است. با افزایش شدت فعال‌سازی در ابتدا به علت سطح تماس بیشتر ذرات و کاهش سد انرژی واکنش، زمان اشتعال (واکنش سنتز احتراقی) کاهش می‌یابد. با افزایش باز هم بیشتر شدت فعال‌سازی، زمان اشتعال احتمالاً به علت انجام واکنش‌های جزیی حین آسیاکاری، افزایش می‌یابد. همچنین معلوم شد که در مقادیر کم زمان اشتعال، فاز TiAl به علت فرصت ناکافی برای واکنش کامل به مقدار بسیار کم و به جای آن ترکیب بین‌فلزی Ti_3Al با انرژی فعال‌سازی کمتر تشکیل می‌شود. نتیجتاً با در نظر گرفتن ویژگی‌های ساختاری محصول کامپوزیتی می‌توان مقدار بهینه‌ای برای شدت فعال‌سازی تعیین کرد.

تشکر و قدردانی

این تحقیق از راهنمایی‌های بی‌دریغ جناب آقای دکتر سید مرتضی مسعودپناه در زمینه‌ی انجام محاسبات کمی فازها بهره برده است. بدین‌وسیله نویسندگان مقاله از ایشان سپاس‌گزاری می‌کنند.

مراجع

1. Westbrook J.H., Flieischer R.L., "Intermetallic Compounds-Principles & Practice", *John Wiley & Sons*, Vol. 2, (2002).
2. Djanarthany S., Viala J., Bouix J., "An Overview of Monolithic Titanium Aluminides Based on Ti_3Al and TiAl", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 72, pp. 301-319, (2001).
3. Ward-Close C.M., Minor R., Doorbar P.J., "Intermetallic-Matrix Composites–a Review", *Intermetallics*, Vol. 4, pp. 217-229, (1996).
4. Travitzky N., Gotman I., Claussen N., "Alumina–Ti Aluminide Interpenetrating Composites: Microstructure and Mechanical Properties", *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 3422-3426, (2003).
5. Zhang D.L., Cai Z.H., Adam, G., "The Mechanical Milling of Al/TiO_2 Composite Powders", *JOM: Journal of the Minerals,* Metals & Materials Society, Vol.18, pp. 94-98, (2003).
6. Ward-Close C.M., Minorb R., Doorbarb P.J., "Intermetallic matrix composites-a review", *Intermetallics*, Vol. 4, pp. 217-229, (1996).
7. Khatri S., Koczak M., "Formation of TiC in In Situ Processed Composites via Solid-Gas, Solid-Liquid and Liquid-Gas Reaction in Molten A1-Ti", *Materials Science and Engineering*, Vol. 162, pp. 153-162, (1993).
8. Han C.Z., Brown I.W.M., Zhang D.L., "Microstructure development and properties of alumina-Ti aluminide interpenetrating composites", *Current Applied Physics*, Vol. 6, pp. 444-447, (2006).

9. Alamolhoda S., HeshmatiManesh S., Ataie A., "Role of intensive milling in mechano-thermal processing of $TiAl/Al_2O_3$", *Advanced powder technology*, Vol. 23, pp. 343-348, (2012).

10. Cai Z.H., Zhang D.L., "Sintering behavior and microstructures of $Ti(Al,O)/Al_2O_3$, $Ti_3Al(O)/Al_2O_3$ and $TiAl(O)/Al_2O_3$ in situ composites", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 419, pp. 310–317, (2006).

11. Zhang D.L., Cai Z.H., Newby M., "low cost $Ti(Al,O)/Al_2O_3$ and Ti_xAl_y/Al_2O_3 composites", *Materials Technology Advanced Performance Materials*, Vol. 18, pp. 94-97, (2003).

12. Gaus S.P., Harmer P.H., Chan H.M., "Alumina-aluminide alloys (3A) technology: II, modeling of Ti_xAl_y-Al_2O_3 composites formation", *Journal of the American ceramic society,* Vol. 83, pp. 1606-1612, (2000).

13. Ying D.Y., Zhang D.L., Newby M., "Solid state reactions during heating mechanically milled Al/TiO_2 composite powders", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 35, pp. 2115-2125, (2004).

14. Fan R., Liu B., Zhang J., Bi J., Yin Y., "Kinetic evaluation of combustion synthesis $3TiO_2 + 7Al \rightarrow 3TiAl + 2Al_2O_3$ using non-isothermal DSC method", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 91, pp. 140–145, (2005).

15. Ku H., Siores E., Taube A., Ball J.A., "Productivity Improvement Through the Use of Industrial Microwave Technologies", *Computers & Industrial Engineering*, Vol. 42, pp. 281-290, (2002).

16. Gupta M., Wai Leang W., "Microwaves & Metals", *John Wiley & Sons*, pp. 26-175, (2007).

17. Lekse J.W., Stagger T.J., Atiken J.A., Pennsyl V., March R.V., "Microwave Metallurgy: Synthesis of intermetallic compound via microwave irradiation", *Chemistry of Materials*, Vol. 19, pp. 3601-3603, (2007).

18. National Research Centre (NRC), "Microwave processing of materials, National materials advisery board, commission on engineering and technical systems", *National Academy Press*, USA, Vol. 1-7, pp. 10-105, (1994).

19. Gedevanishvili S., Agrawal, D., Roy R., "Microwave combustion synthesis and sintering of intermetallics and alloys", *Journal of materials science letters,* Vol. 18, pp. 665-668, (1999).

20. Orru R., Cao G., Munir Z.A., "Mechanistic Investigation of the Field-Activated Combustion Synthesis (FACS) of Titanium Aluminides", *Chemical Engineering Science*, Vol. 54, pp. 3349-3355, (1999).

21. Horvitz D., Gotman I. , Gutmanas E.Y., Claussen N., "In Situ Processing of Dense Al_2O_3 - Ti Aluminide Interpenetrating Phase Composites", *Journal of the European Ceramic Society,* Vol. 22, pp. 947-954, (2002).

22. Yeh C.L., Li R.F., "Formation of $TiAl$-Ti_5Si_3 and $TiAl$-Al_2O_3 In Situ Composites by Combustion Synthesis", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 16, pp. 64-70, (2008).

23. Ghafurian, S., Seyedein S.H., Aboutalebi M.R., Afshar M.R., "Numerical Modeling of Combustion Synthesis of TiAl/Al_2O_3 Composite via Microwave Heating", *Iranian Journal of Materials Science & Engineering,* Vol. 8, pp. 8-16, (2011).
24. Heegn H., "Mechanical Induced Changes in Structure and Properties of Solids, Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress", Part A4, *Comminution*, Classification and Agglomeration, Rome, Italy, pp. 52–59, (2000).
25. Cao G.H., Liu Z.G., Shen G.J., Liu J.M., "Identification of a Cubic Precipitate in γ-Titaniumaluminides", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 325, pp. 263-268, (2001).
26. Golkar G., Zebarjad S.M., Vahdati J., "Optimizing the Ignition Behavior of Microwave-Combustion Synthesized Al_2O_3/TiC Composite Using Taguchi Robust Design Method", *Journal of Alloys & Compounds,* Vol. 487, pp. 751-757, (2009).
27. Sujata M., Bhargava S., Sangal S., "On the Formation of $TiAl_3$ During Reaction Between Solid Ti and Liquid Al", *Journal of Materials Science Letters,* Vol. 16, pp. 1175-11784, (1997).